

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-086353

(43)Date of publication of application : 06.04.1993

(51)Int.Cl.

C09K 3/00

B01J 19/00

B05D 7/24

B32B 9/00

C23C 18/00

(21)Application number : 03-277574

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.10.1991

(72)Inventor : OGAWA KAZUFUMI

(30)Priority

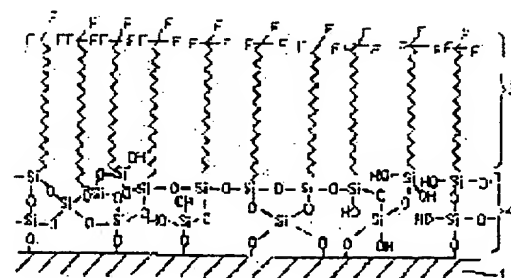
Priority number : 02289128 Priority date : 25.10.1990 Priority country : JP

## (54) BUILT-UP FILM COMPRISING CHEMISORBED MONOMOLECULAR FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To form uniformly an ultrathin film excellent in water repellency, oil repellency and staining resistance by forming a built-up film comprising an inner film and a surface film comprising a monomolecular film through covalent bonding on the surface of a substrate having in itself active hydrogen groups of containing introduced active hydrogen groups.

CONSTITUTION: The surface 1 of a substrate having in itself active hydrogen groups, such as hydroxyl or imino groups, or containing introduced active hydrogen groups is allowed to react with a chlorosilane such as  $\text{SiCl}_4$ , washed with a nonaqueous solvent and reacted with water to form a siloxane-base inner film 4 containing many hydroxyl groups. These hydroxyl groups are reacted with a chlorosilane-base adsorbent containing fluoroalkyl groups, and the surface is washed with a nonaqueous solvent and reacted with water to form a surface film comprising a monomolecular film. In this way, a built-up film can be obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2981040

[Date of registration]

17.09.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-86353

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/00		C 9049-4H		
B 0 1 J 19/00		M 6345-4G		
B 0 5 D 7/24	3 0 2	Y 8616-4D		
B 3 2 B 9/00		Z 7365-4F		
C 0 9 K 3/00		R 9049-4H		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-277574

(22)出願日 平成3年(1991)10月24日

(31)優先権主張番号 特願平2-289128

(32)優先日 平2(1990)10月25日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005321

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 小川 一文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

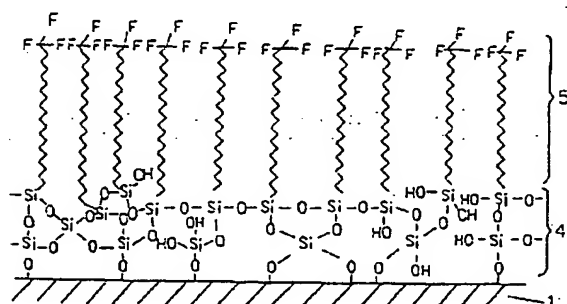
(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】 化学吸着単分子累積膜及びその製造方法

## (57)【要約】

【目的】 活性水素基を有するか付与した基材表面に、内層膜と単分子層の表層膜とからなる累積膜とともに共有結合によって形成することにより、撥水撥油、防汚性などに優れた極薄の膜を均一に形成する。

【構成】 水酸基、イミノ基など活性水素基を有するか付与した基材表面1に、まずSiCl<sub>4</sub>のようなクロロシラン化合物を反応させ、非水溶媒で洗浄した後水分と反応させて水酸基を多く形成しシロキサン系内層膜4とする。次に内層膜の水酸基に、フロロアルキル基を有するクロロシラン系吸着剤を反応させ、非水溶媒で洗浄した後水分と反応させて単分子膜からなる表層膜5を形成し、全体として累積膜とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の表面に、シロキサン系薄膜が基材表面と共有結合によって形成されており、その表面に化学吸着単分子膜が前記シロキサン系薄膜と共有結合して形成されていることを特徴とする化学吸着単分子累積膜。

【請求項2】 シロキサン系薄膜がシロキサン系単分子膜である請求項1に記載の化学吸着単分子累積膜。

【請求項3】 化学吸着単分子膜が、フッ素を含む化合物である請求項1記載の化学吸着単分子累積膜。

【請求項4】 基材が、金属、セラミックス、ガラス、プラスチックから選ばれる請求項1記載の化学吸着単分子累積膜。

【請求項5】 表面に活性水素基を含む基材を、クロロシリル基を分子内に複数含む物質を含有した非水系溶媒に接触させる接触工程、非水系有機溶液を用いて前記基材上に残った前記基材と未反応の前記物質を洗浄除去する洗浄工程、水分と反応させて前記基材上にシラノール基を表面に含む単分子膜を形成する工程、一端にクロロシラン基を有する直鎖状炭化水素分子からなるクロロシラン系吸着剤を、前記シラノール基を表面に含む単分子膜の表面と反応させて単分子吸着膜を累積することを特徴とする化学吸着単分子累積膜の製造方法。

【請求項6】 表面に活性水素基を含む基材を、クロロシリル基を分子内に複数含む物質を含有した非水系溶媒に接触させる接触工程、水分と反応させて前記基材上にシラノール基を含む化合物よりなる薄膜を形成する工程、一端にクロロシラン基を有する直鎖状炭化水素分子からなるクロロシラン系吸着剤を、前記薄膜の表面と反応させて単分子吸着膜を累積することを特徴とする化学吸着単分子累積膜の製造方法。

【請求項7】 基材が、予め表面を酸素を含むプラズマまたはコロナ雰囲気中で処理して親水性化したプラスチックであることを特徴とする請求項5又は6に記載の化学吸着単分子累積膜の製造方法。

【請求項8】 クロロシリル基を分子内に複数含む物質が、 $\text{SiCl}_n$ 、 $\text{SiHCl}_n$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_n$ 、又は $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2)_n-\text{OSiCl}_2$ 、 $-\text{SiCl}_n$ （但しnは整数）の物質から選ばれる少なくとも一である請求項5又は6に記載の化学吸着単分子累積膜の製造方法。

【請求項9】 クロロシラン系吸着剤が、炭化水素鎖の少なくとも一部が $-\text{CF}_2-$ 基で置換されている化合物からなる請求項5又は6に記載の化学吸着単分子累積膜の製造方法。

【請求項10】 クロロシラン系吸着剤が、 $\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2$ 、 $-(\text{R})_n$ 、 $-\text{SiX}_m$ 、 $\text{Cl}_n$ 、 $-(\text{SiCl}_2)_n-\text{OSiX}_m$ （nは0または整数、Rはアルキル基、ビニル基、エチニル基、シリコン若しくは酸素原子を含む置換基、mは0又は1、XはH、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、pは0、1ま

たは2）を用いる請求項5又は6に記載の化学吸着単分子累積膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化学吸着単分子膜に関するものである。さらに詳しくは、シロキサン系化学吸着単分子膜またはシロキサン系化学吸着ポリマー膜を介して、他の化学吸着単分子膜を累積した化学吸着膜及びその製造方法に関するものである。

10 【0002】

【従来の技術】一般に、化学吸着法を用いて単分子膜が形成できることはすでによく知られている。

【0003】化学吸着単分子膜の製造原理は、基材表面の水酸基とクロロカーボン系吸着剤のクロロシリル基との脱塩酸反応を用いて、単分子膜を形成することにある。従って、基材表面に水酸基がない基材、例えばプラスチック等には膜形成が不可能であった。

20 【0004】また、たとえ少量の水酸基が基材表面に存在したとしても、その密度が小さい場合（例えば、アルミニウムやステンレス基材）では、表面に存在する水酸基が非常に少ないので、完全な吸着膜を短時間で作成することは不可能であった。

【0005】そこで、従来アルミニウムやステンレス基材表面に化学吸着膜を形成しようとする場合、水酸基を導入する目的で、アルミニウムやステンレス基材表面を積極的に酸化する方法が用いられてきた。

30 【0006】一方、アルミニウムやステンレス基板基材表面を耐熱性、耐候性、耐摩耗性とするため、従来用いられている方法として、フロロカーボン系の薄膜をコーティングする方法がある。この方法は、一般に、Al基材などの表面をワイヤブラシや化学エッチング等で荒し、さらにプライマー等を塗布した後、ポリ4フッ化エチレン等のフロロカーボン系微粉末をエタノール等に懸濁させた塗料を塗布し乾燥後、400℃程度で1時間程度ベーキングをおこない、基材表面にフロロカーボン系ポリマーを焼き付ける方法が用いられてきた。

【0007】

40 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、化学吸着膜を完全に行なうために基材表面に水酸基を導入する目的で、アルミニウムやステンレス基板基材表面を積極的に酸化する従来の方法は、水酸基を増やす効果としてはそれほど大きくなかった。従って、完全な吸着膜を作成しようとするれば、室温で100時間ほど吸着時間が必要であった。また、基材表面が荒れる欠点もあった。

50 【0008】一方、従来のフロロカーボン系コーティング膜製造方法（焼き付け法）では、製造が容易である反面、ポリマーと基材とは単にアンカー効果でのみ接着されているに過ぎないため、基材との密着性に限界があり、ホットプレートや炊飯器などの電化製品や自動車、産業機器、眼鏡レンズ、鏡等の耐熱性、耐候性、耐摩耗

性コーティング膜を必要とする機械的強度が要求される機器に用いるフロロカーボン系コーティング膜の製造方法としては、性能が不十分であった。

【0009】さらに、従来のような塗布法では、ピンホールを発生させないためには、塗膜厚みは最低数十ミクロンもの厚膜塗布が必要であった。以上述べてきた従来法の欠点に鑑み、本発明の目的は、水酸基の少ない基材表面であっても効率よく形成することができる化学吸着単分子膜とその製造方法を提供することである。

【0010】また、フロロカーボン系単分子膜を基材と密着性よく且つピンホール無く薄く行う方法を提供し、ホットプレートや炊飯器などの電化製品や自動車、産業機器、さらには鏡や眼鏡レンズ等の耐熱性、耐候性、耐摩耗性コーティングを必要とする機器の性能を向上させることにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の化学吸着単分子膜は、基材の表面に、シロキサン系薄膜が基材表面と共有結合によって形成されており、その表面に化学吸着単分子膜が前記シロキサン系薄膜と共有結合して形成されていることを特徴とする。

【0012】前記本発明の構成においては、シロキサン系薄膜は単分子膜でもポリマー膜でもよいが、単分子膜であると内層膜が均一にかつ極薄に形成できることから好ましい。

【0013】また前記本発明の構成においては、化学吸着単分子膜として炭化水素系化合物など広く使用できるが、とくにフッ素を含む化合物であると撥水性、撥油性、防汚性等がさらに向上することから好ましい。

【0014】また前記本発明の構成においては、基材が、金属、セラミックス、ガラス、プラスチックから選ばれることが、実用上好ましい。次に本発明の化学吸着単分子膜の第1番目の製造方法は、表面に活性水素基を含む基材を、クロロシラン基を分子内に複数含む物質を含有した非水系溶媒に接触させる接触工程、非水系有機溶液を用いて前記基材上に残った前記基材と未反応の前記物質を洗浄除去する洗浄工程、水分と反応させて前記基材上にシラノール基を表面に含む単分子膜を形成する工程、一端にクロロシラン基を有する直鎖状炭化水素分子からなるクロロシラン系吸着剤を、前記シラノール基を表面に含む単分子膜の表面と反応させて単分子吸着膜を累積することを特徴とする。

【0015】次に本発明の化学吸着単分子膜の第2番目の製造方法は、表面に活性水素基を含む基材を、クロロシラン基を分子内に複数含む物質を含有した非水系溶媒に接触させる接触工程、水分と反応させて前記基材上にシラノール基を含む化合物よりなる薄膜を形成する工程、一端にクロロシラン基を有する直鎖状炭化水素分子からなるクロロシラン系吸着剤を、前記薄膜の表面と

反応させて単分子吸着膜を累積することを特徴とする。

【0016】前記第1又は第2の製造方法の構成においては、基材として、予め表面を酸素を含むプラズマまたはコロナ雰囲気処理して親水性化したプラスチックを用いることが、表面の活性基を多くしシロキサン系分子を高密度に化学吸着させるために好ましい。

【0017】また前記第1又は第2の製造方法の構成においては、クロロシラン基を分子内に複数含む物質が、 $\text{SiCl}_n$ 、 $\text{SiHCl}_n$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、又は $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2)_n-\text{SiCl}_2$ （但しnは整数）の物質から選ばれる少なくとも一であることが、シロキサン系薄膜を効率良く形成するために好ましい。

【0018】また前記第1又は第2の製造方法の構成においては、クロロシラン系吸着剤として炭化水素系の化合物なども使用できるが、炭化水素鎖の少なくとも一部が $-\text{CF}_2-$ 基で置換されている化合物からなることが、撥水性、防汚性などの特性を向上させるために好ましい。

【0019】また前記第1又は第2の製造方法の構成においては、クロロシラン系吸着剤が $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_m-\text{R}$ 、 $-\text{SiX}_n\text{Cl}_{3-n}$ （nは0または整数、Rはアルキル基、ビニル基、エチニル基、シリコン若しくは酸素原子を含む置換基、mは0又は1、XはH、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、pは0、1または2）を用いることが、さらに好ましい。

【0020】

【作用】前記本発明の構成によれば、基材の表面にシロキサン系薄膜（内層膜）が基材表面と化学結合によって形成され、その表面に化学吸着単分子膜（表層膜）が内層膜と化学結合して形成されているので、全体として極薄で均一厚さであり、しかもピンホールもなく（ピンホールフリー）、耐熱性、耐久性等に優れた化学吸着単分子膜とすることができる。

【0021】また本発明の第1の製造方法の構成によれば、前記化学吸着単分子膜を効率良く合理的に製造できるとともに、非水系有機溶媒を用い基材上に残った未反応の余分なクロロシラン基を含む物質を洗浄除去し、さらに水洗するか空気中の水分と反応させることにより、基材上にシラノール基（ $-\text{SiOH}$ ）を含むシロキサン系単分子膜を形成できる。また、このとき基材表面に形成された $-\text{SiOH}$ 結合は、シロキサン結合（共有結合）を介して基材と結合している。そこで次に、この $-\text{SiOH}$ 結合を有する単分子膜上に、さらにクロロシラン基を含むシラン系吸着剤を混ぜた非水系の溶媒を用いて単分子膜を化学吸着すると、前工程で基材表面に形成された $-\text{SiOH}$ 結合を多数持つポリシロキサン系単分子膜の $-\text{OH}$ 基と、シラン系吸着剤のクロロシラン基とが脱塩酸反応を生じ、官能基を有する単分子膜が、 $-\text{SiO}$ 結合を介して基材と化学結合された、極めて密着

性の優れた単分子膜を作成できる。

【0022】さらに本発明の第2の製造方法の構成によれば、内層膜としてシロキサン系ポリマー薄膜を効率よく製造することができる。

【0023】

【実施例】本発明に使用できる基材としては、例えばAl、Cu若しくはステンレス等の金属、ガラス、セラミックス、又は表面を親水化したプラスチックのように親水性ではあるが水酸基(-OH)を含む割合が少ない基材が挙げられる。

【0024】本発明の化学吸着単分子膜は、基材表面に存在する親水性基とクロロシリル基とが化学吸着するため、基材に金属を用いる場合には、Al、Cu若しくはステンレス等の所謂卑金属が好ましい。

【0025】また、プラスチックの様な表面に酸化膜を持たない物質であれば、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で、例えば100Wで20分処理若しくはコロナ処理して親水性化即ち表面に水酸基を導入しておけばよい。もっとも、ポリアミド樹脂やポリウレタン樹脂の場合は、表面にイミノ基(-NH)が存在しているため、とくに表面処理を必要としない。その理由は、基材のイミノ基(-NH)の水素と化学吸着剤のクロロシリル基(-SiCl)とが脱塩化水素反応し、シロキサン結合(-SiO-)を形成するからである。この理由から表面にアミノ基(-NH)が存在している基材であっても有効である。

【0026】本発明に使用できる内層膜を形成するクロロシリル基を含む物質としては、例えばSiCl、SiHCl、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、またはCl-(SiCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O、-SiCl<sub>2</sub> (但しnは整数)等が挙げられる。

【0027】特に、SiCl<sub>2</sub>を用いれば、分子が小さく水酸基に対する活性も大きいので、基材表面を均一に親水化する効果が大きいため好ましい。クロロシリル基を含む物質を含む溶媒としては例えばクロロホルム等の非水系溶媒が挙げられる。

【0028】クロロシリル基を含む物質の非水系溶媒に対する濃度は、用いるクロロシリル基を含む物質或は溶媒の種類によって異なるが、1重量パーセント程度溶解した溶液(吸着溶液)を使用できる。この吸着溶液に基材を30分間程度浸漬すると、基材表面には親水性のOH基が多少とも存在するので、表面で脱塩酸反応が生じ、クロロシリル基を含む物質の薄膜(内層膜前駆体)が形成される。

【0029】次に内層膜前駆体が形成された表面を、非水系溶媒を用いて残存未反応物を洗浄・除去するか又はせずして、水分と反応させる。水分は液体の水でもよいし、空气中にさらして空气中的水分(湿度成分)を利用してもよい。非水系溶媒を用いて残存未反応物を洗浄・除去する場合は、次に水分と反応させると内層膜である

シロキサン系単分子膜が形成される。また非水系溶媒による残存未反応物の洗浄・除去をおこなわずに水分と反応させると内層膜であるシロキサン系薄膜が形成される。この場合は単分子膜よりも厚い膜(例えばオリゴマやポリマ程度の分子量のもの)を得ることができる。本発明は目的に応じてどちらの製造プロセスでも採用できる。

【0030】前記において、非水系溶媒としては例えばフレオン、クロロホルム等いかなるものでも採用できる。しかしながら基材がプラスチック等の場合は、膨潤や溶解などをおこさない、すなわち基材を傷めないフレオン等の溶液を好ましく使用できる。

【0031】この内層膜の上に表層膜を積層する。内層膜の表面には多くの水酸基(-OH)が形成されているので、この水酸基にクロロシリル基を有する炭化水素系吸着剤やフロロカーボン系吸着剤を反応させることができる。この反応も前記同様脱塩化水素反応によって進行する。

【0032】表層膜を形成する吸着剤としては、例えばフロロカーボン基とクロロシラン基とを含む化合物が挙げられ、具体的材料としては、CF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R、-SiX<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (但しnは0または整数、好ましくは1~22の整数、Rはアルキル基、ビニル基、エチニル基、シリコン若しくは酸素原子を含む置換基、mは0又は1、XはH、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、pは0、1または2)を用いることが可能である。このフッ素とクロロシリル基とを含む化合物を用いると、撥水性、撥油性、防汚性及び滑性等が付与されるため好ましい。

【0033】前記の吸着剤に加えて、下記の具体的吸着剤を挙げる。

CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>SiCl<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>SiCl<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>COO(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>SiCl<sub>2</sub>、

表層膜を形成するための他の化学吸着剤としては、たとえば次のような炭化水素系化学吸着剤も使用できる。

CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>SiX<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>SiX<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-SiX<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>COO(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>SiX<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>、

(但し、好ましい範囲してrは1~25、sは0~12、tは1~20、uは0~12、vは1~20、wは1~25を示す。)

前記の吸着剤に加えて、下記の具体的吸着剤を挙げる。

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>SiCl<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>SiCl<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>COO(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>SiCl<sub>2</sub>、

本発明は下記の用途など広く適用できる。

(a) 基材の例：基材が金属、セラミックスまたはプラスチック、木材、石材からなる材料に適用できる。表面は塗料などで塗装されていても良い。

(b) 刃物の例：包丁、鋏、ナイフ、カッター、彫刻刀、剃刀、バリカン、鋸、カンナ、ノミ、錐、千枚通し、バイト、ドリルの刃、ミキサーの刃、ジューサーの刃、製粉機の刃、芝刈り機の刃、パンチ、押切り、ホッチキスの刃、缶切りの刃、または手術用メス等。

(c) 針の例：鍼術用の針、縫い針、ミシン針、量針、注射針、手術用針、安全ピン等。

(d) 窯業製品の例：陶磁器製、ガラス製、セラミックス製またはほうろうを含む製品等。例えば衛生陶磁器（例えば便器、洗面器、風呂等）、食器（例えば、茶碗、皿、どんぶり、湯呑、コップ、瓶、コーヒー沸かし容器、鍋、すり鉢、カップ等）、花器（水盤、植木鉢、一輪差し等）、水槽（養殖用水槽、鑑賞用水槽等）、化学実験器具（ピーカー、反応容器、試験管、フラスコ、シャーレ、冷却管、攪拌棒、スターラー、乳鉢、バット、注射器）、瓦、タイル、ほうろう製食器、ほうろう製洗面器、ほうろう製鍋。

(e) 鏡の例：手鏡、姿見鏡、浴室用鏡、洗面所用鏡、自動車用鏡（バックミラー、サイドミラー）、ハーフミラー、ショーウィンドー用鏡、デパートの商品売り場の鏡等。

(f) 成形用部材の例：プレス成形用金型、注型成形用金型、射出成形用金型、トランスファー成形用金型、真空成形用金型、吹き込み成形用金型、押し出し成形用ダイ、インフレーション成形用口金、繊維紡糸用口金、カレンダー加工用ロールなど。

(g) 装飾品の例：時計、宝石、真珠、サファイア、ルビー、エメラルド、ガーネット、キャッツアイ、ダイヤモンド、トパーズ、ブラッドストーン、アクアマリン、サードニックス、トルコ石、瑪瑙、大理石、アメジスト、カメオ、オパール、水晶、ガラス、指輪、腕輪、ブローチ、ネクタイピン、イヤリング、ネックレス、貴金属装飾製品、白金、金、銀、銅、アルミ、チタン、錫あるいはそれらの合金やステンレス製、メガネフレーム等。

(h) 食品成形用型の例：ケーキ焼成用型、クッキー焼成用型、パン焼成用型、チョコレート成形用型、ゼリー成形用型、アイスクリーム成形用型、オープン皿、製氷皿等。

(i) 調理器具の例：鍋、釜、やかん、ポット、フライパン、ホットプレート、焼き物調理用網、油切り、タコ焼きプレート等。

(j) 紙の例：グラビア紙、撥水撥油紙、ポスター紙、高級バンフレット紙等

(k) 樹脂の例：ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、

ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、アラミド、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、フェノール樹脂、フuran樹脂、ユリア樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ケイ素樹脂、ABS樹脂、メタクリル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド等

(l) 家庭電化製品の例：テレビジョン、ラジオ、テープレコーダー、オーディオ、CD、冷凍関係機器の冷蔵庫、冷凍庫、エアコン、ジューサー、ミキサー、扇風機の羽根、照明器具、文字盤、バーマ用ドライヤー等。

(m) スポーツ用品の例：スキー、釣竿、棒高跳び用のボール、ボート、ヨット、ジェットスキー、サーフボード、ゴルフボール、ボーリングのボール、釣糸、魚網、釣り浮き等。

(n) 乗り物部品に適用する例：

(1) ABS樹脂：ランプカバー、インストルメントパネル、内装部品、オートバイのプロテクター

(2) セルロースプラスチック：自動車のマーク、ハンドル

(3) FRP（繊維強化樹脂）：外板バンパー、エンジンカバー

(4) フェノール樹脂：ブレーキ

(5) ポリアセタール：ワイパーギヤ、ガスバルブ、キャブレター部品

(6) ポリアミド：ラジエータファン

(7) ポリアリレート：方向指示レンズ、計器板レンズ、リレーハウジング

(8) ポリブチレンテレフタレート：リヤエンド、フロントフェンダ

(9) ポリアミノビスマレイミド：エンジン部品、ギヤボックス、ホイール、サスペンションドライブシステム

(10) メタクリル樹脂はランプカバーレンズ、計器板とカバー、センターマーク

(11) ポリプロピレンはバンパー

(12) ポリフェニレンオキシド：ラジエーターグリル、ホイールキャップ

(13) ポリウレタン：バンパー、フェンダー、インストルメントパネル、ファン

(14) 不飽和ポリエステル樹脂：ボディ、燃料タンク、ヒーターハウジング、計器板

(o) 事務用品の例：万年筆、ボールペン、シャープペンシル、筆入れ、バインダー、机、椅子、本棚、ラック、電話台、物差し、製図用具等。

(p) 建材の例：屋根材、外壁材、内装材。屋根材として窯瓦、スレート瓦、トタン（亜鉛メッキ鉄板）など。外壁材としては木材（加工木材を含む）、モルタル、コンクリート、窯業系サイジング、金属系サイジング、レンガ、石材、プラスチック材料、アルミ等の金属材料など。内装材としては木材（加工木材を含む）、アルミ等

の金属材料、プラスチック材料、紙、繊維など。

(q) 石材の例：花コウ岩、大理石、みかげ石等。たとえば建築物、建築材、芸術品、置物、風呂、墓石、記念碑、門柱、石垣、歩道の敷石など。

(r) 楽器および音響機器の例：打楽器、弦楽器、鍵盤楽器、木管楽器、金管楽器などの楽器、およびマイクロホン、スピーカなどの音響機器等。具体的には、ドラム、シンバル、バイオリン、チェロ、ギター、琴、ピアノ、フルート、クラリネット、尺八、ホルンなどの打楽器、弦楽器、鍵盤楽器、木管楽器、金管楽器などの楽器、およびマイクロホン、スピーカ、イヤホンなどの音響機器。

(s) その他、魔法瓶、真空系機器、電力送電用碍子またはスパークプラグ等の撥水撥油防汚効果の高い高耐電圧性絶縁碍子等。

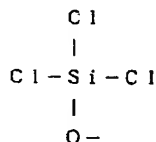
【0034】以下に実施例と模式図である図1～図7を用いて順に説明する。なお以下の実施例においては、とくに記載していない限り%は重量%を意味する。

#### 実施例1

基材として、アルミニウム基材1を用いた(図1)。このアルミニウム基材1の表面には少量の親水性の-OH基が露出しているので、まず内層膜を形成する吸着剤としてSiCl<sub>4</sub>、(テトラクロロシラン)を選び、このテトラクロロシランをフレオン113に1%溶解した溶液を調整した。フレオン113に変えてたとえばクロロホルムを用いても同様の結果が得られることを確認した。前記テトラクロロシランを含むフレオン113の溶液にアルミニウム基材1を浸漬すると、図2に示したように表面で脱塩酸反応が生じ、下記式(化1)及び/または(化2)のように分子が-Si-O-結合を介して基材表面に固定される。

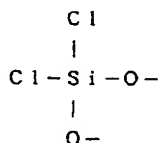
【0035】

(化1)



【0036】

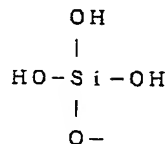
(化2)



【0037】その後、例えばフレオン113の溶液で洗浄して、さらに水で洗浄すると、基材と反応していないSiCl<sub>4</sub>分子は除去され、図3に示したように基材表面にシロキサン単分子膜4が得られる。水で洗浄する代わりに空气中にさらして空気中の水分と反応させてもよい。水で洗浄した場合を下記式(化3)及び/または(化4)に示す。

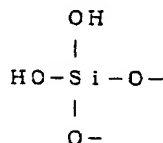
【0038】

(化3)



【0039】

(化4)



【0040】なお、このときできた単分子膜4は、基材とは-Si-O-の化学結合を介して完全に結合されているので剥がれることが無い。前記フレオンによる未反応物の洗浄・除去工程を省略する場合は、単分子膜4の代わりにシロキサン系オリゴマ又はポリマが形成できる。

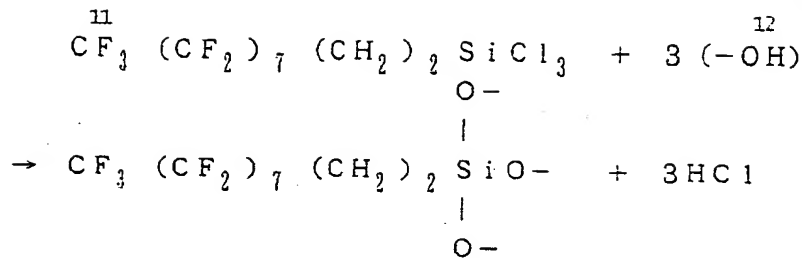
【0041】また、得られた単分子膜4は、表面にSi-OH結合を数多く持つため、当初の基材1の水酸基のおよそ3倍程度の数が生成される。そこでさらに、表層膜を形成する化学吸着剤としてフロロカーボン基とクロロシラン基とを含むCF<sub>3</sub>、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>を選択し、この化学吸着剤を非水系の溶媒に2、0%程度の濃度で溶解した。これを吸着液と呼ぶ。非水系混合溶媒としては、やはりフレオン113を用いた。

【0042】この吸着液にシロキサン単分子膜4が形成された基材を30分間浸漬した。この結果、シロキサン単分子膜4表面に下記式(化5)で示す結合が形成できた。

【0043】

(化5)





【0044】この結合状態を図4に示す。図4に示したようにフッ素を含む単分子膜5が、内層のシロキサン単分子膜4と化学結合（共有結合）した状態で形成でき

た。なお、単分子膜は碁番目試験を行なっても全く剥離することがなかった。

【0045】さらにまた、上記実施例では表層膜を形成するフロロカーボン系吸着剤として $\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_7$ 、 $(\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{SiCl}_3$ を用いたが、アルキル鎖部分にビニル基やエチニル基を付加したり組み込んでおけば、単分子膜形成後5メガラド程度の電子線照射で架橋できるので、さらに硬度を向上させることも可能である。

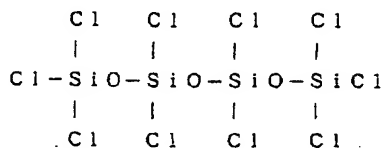
【0046】さらにまた、本発明は含フッ素系吸着剤に限定されるものではなく、例えば超薄膜で機械的強度を有する炭化水素系膜であっても有用である。

#### 実施例2

図5に示したように、親水性ではあるが水酸基を含む割合が少ない鏡を選び、かつ軽量化を図れるアクリル樹脂を透明部分として有するバックミラー11を用いた。まずクロロシラン基を含む物質として下記式（化6）に示す内層膜形成用吸着剤を用いた。

【0047】

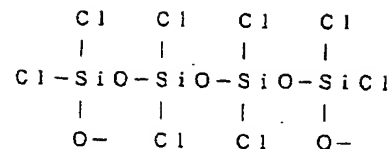
【化6】



【0048】この（化6）に示す内層膜形成用吸着剤を、非水系溶媒のフレオン113溶媒に1%溶解した溶液しておき、あらかじめ酸素雰囲気中300W、20分程度のプラズマ処理したバックミラーを、この溶液に30分間程度浸漬すると、バックミラー11表面には親水性のOH基12が多少とも存在するので表面で脱塩酸反応が生じ、シロキサン単分子膜が形成された。このようにクロロシラン基を含む物質として（化6）に示す吸着剤を用いれば、バックミラー11表面には少量の親水性のOH基しか存在していなくとも、バックミラー11表面で脱塩酸反応が生じ下記式（化7）及び／または（化8）等のように分子が $-\text{SiO}-$ 結合を介して表面に固定される。

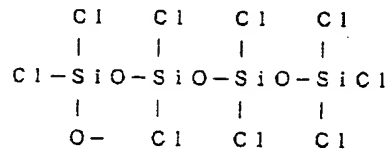
【0049】

【化7】



【0050】

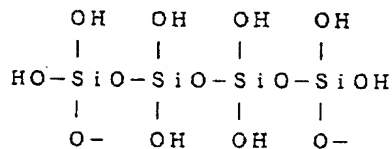
【化8】



【0051】なお、このとき一般には未反応の吸着剤もクロロシラン単分子膜上に存在するため、その後フレオン113の非水系の溶媒で洗浄して、さらに水で洗浄すると、バックミラー11表面の水酸基と未反応分子は除去され、図6に示したようにバックミラー11表面に下記（化9）及び／または（化10）等のシロキサン単分子膜13が得られる。

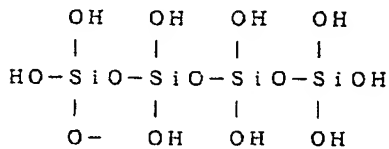
【0052】

【化9】



【0053】

【化10】



【0054】なお、このときできた単分子膜13は、バックミラー11表面と $-\text{SiO}-$ の化学結合を介して完全に結合されているので剥がれることが全く無い。また、得られたシロキサン単分子膜13は、表面に $-\text{SiOH}$ 結合を数多く持つ。当初の水酸基のおよそ6~9倍程度の数が生成される。

【0055】次に、 $\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_7$ 、 $(\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{SiCl}_3$ を2.0%程度の濃度で溶解した非水系溶媒（フレオン113）からなる溶液に、シロキサン単分子

膜13の形成されたバックミラー11を1時間程度浸漬

すると、シロキサン単分子膜13表面に前記(化5)の結合が生成され、図7に示したようにフッ素を含む化学吸着単分子膜14が、下層のシロキサン単分子膜13と化学結合した状態で鏡表面全面に亘りおよそ1.5nmの膜厚で形成できた。

【0056】なお、単分子膜は剥離試験を行なっても全く剥離することがなかった。また、本実施例のバックミラーを用いて実使用を試みたが、表面の弗素の親水性の効果で水滴の付着は全くなく、誤ってバックミラー面を毛髪で触った場合を想定し整髪油を付着させたが、やはり表面に化学吸着した単分子膜中の弗素の親油性の効果で油は弾かれ曇ることはなかった。

#### 【0057】実施例3

実施例2のアクリル樹脂基板をポリカーボネート基板に変更し、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシランをトリデカフルオロオクチルトリクロロシラン $\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_7$ 、 $(\text{CH}_2)_7$ 、 $-\text{SiCl}_3$ に変えて、実施例1と同様に実験をした。

#### 【0058】実施例4

実施例2のアクリル基板をポリプロピレン基板に、ヘプタデカフルオロオクチルトリクロロシランをパーフルオロデシルトリクロロシランに変えて、実施例1と同様の実験をした。

#### 【0059】実施例5

実施例2のアクリル基板をABS樹脂基板に変えて、実施例1と同様の実験をした。

#### 【0060】実施例6

実施例2のアクリル基板をエポキシ樹脂基板に変えて、実施例1と同様の実験をした。

#### 【0061】実施例7

実施例2のアクリル基板をポリウレタン樹脂基板に変えて、実施例1と同様の実験をした。

#### 【0062】実施例8

実施例2のアクリル基板をブタジエンスチレンゴム基板に変えて、実施例1と同様に実験をした。

#### 【0063】実施例9

実施例2のアクリル基板をブチルゴム基板に変えて、実施例1と同様に実験をした。

#### 【0064】実施例10

実施例2のアクリル基板をニトリルゴム基板に変えて、実施例1と同様に実験をした。

#### 【0065】実施例11

実施例2のヘプタデカフルオロオクチルトリクロロシランを18-ノナデセニルトリクロロシランに変え、化学吸着単分子膜形成後、窒素雰囲気下で300keV、 $0.02\text{Mrads}^{-1}$ の電子線を1分間照射した。

#### 【0066】実施例12

10 実施例2のヘプタデカフルオロオクチルトリクロロシランをテトラクロロシランに変え、実施例1と同様に実験をした。

#### 【0067】実施例13

実施例2において、酸化処理する方法を10wt%の重クロム酸カリを含有する濃硫酸に5分浸漬する方法に変えて、実施例1と同様に実験をした。

#### 【0068】比較例1

ポリカーボネート樹脂基板の表面にシランカップリング剤(ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン)の2wt%メタノール溶液をスピンコートした後、120℃で1時間乾燥した。

#### 【0069】比較例2

実施例2のアクリル基板を酸化処理せずに、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシランの化学吸着単分子膜を形成した。

#### 【0070】比較例3

実施例2のアクリル基板の表面にポリテトラフルオロエチレンの懸濁液をスプレーコートし、120℃で1時間加熱乾燥した。

30 【0071】実施例1～13および比較例1～2の試料の超純水および油(日清サラダ油)に対する接触角を調べた。接触角の測定は化学吸着膜あるいはコーティング膜を形成した直後と、および水でぬらした布で表面を10000回摩擦した後とで行った。その結果を表1に示す。

#### 【0072】

#### 【表1】

実験番号	水に対する接触角 (°)		油に対する接触角 (°)	
	初期値	摩擦試験後	初期値	摩擦試験後
実施例 1	120	118	95	92
実施例 2	115	111	93	81
実施例 3	112	110	93	91
実施例 4	113	111	93	91
実施例 5	111	109	92	90
実施例 6	111	110	91	90
実施例 7	110	109	90	88
実施例 8	111	110	91	90
実施例 9	112	110	92	90
実施例 10	111	109	91	89
実施例 11	108	104	90	82
実施例 12	107	103	89	81
実施例 13	112	110	92	90
比較例 1	93	45	61	12
比較例 2	45	45	12	12

【0073】表1から明らかなように、本発明の高分子組成物では表面を水を含んだ布で繰り返し擦って洗浄した後も、撥水・撥油性あるいは親水性を保持していたが、比較例1では撥水・撥油性がなくなっていた。また、高分子組成物の表面を酸化処理しなかった比較例2の試料では、シロキサン結合を有する化学吸着膜を形成することができなかった。

【0074】本発明の表面にフッ化アルキル基を含有する化学吸着単分子膜を形成したものは防汚性が優れていた。摩擦試験後、実施例1の試料をサラダ油に浸漬し、ティッシュペーパーで拭き取ると、油分がきれいにふきとれたが、比較例1の試料では、ティッシュペーパーで数回拭き取った後も、表面に油膜ができるとついていた。

【0075】本発明は光学材料としても利用できる。実施例3のポリカーボネート基板の可視光に対する透過率は92%で、化学吸着単分子膜を形成する前と変化なかったが、比較例3のポリテトラフルオロエチレンをコーティングした試料では、透過率が50%以下に低下しかつ、すり硝子のように透明度が悪くなっていた。

【0076】実施例14

親水性ではあるが水酸基を含む割合が少ない包丁（AlやCu、ステンレス等の金属、表面を親水化したプラスチック包丁（プラスチックの様な表面に酸化膜を持たない物質であれば、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で、例えば100Wで20分処理して親水化即ち表面に水酸基を導入しておけばよい。）の場合、クロロシリル基を複数個含む物質（たとえば、SiCl<sub>4</sub>、SiH

Cl<sub>3</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、Cl-(SiCl<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-SiCl<sub>3</sub>（nは整数）。特に、SiCl<sub>4</sub>を用いれば、分子が小さく水酸基に対する活性も大きいので、包丁表面を均一に親水化する効果大きい）を混ぜた非水系溶媒、例えばクロロホルム溶媒に1%溶解した溶液に30分間程度浸漬すると、包丁表面には親水性のOH基が多少とも存在するので、表面で脱塩酸反応が生じシランール結合を含むシロキサン系単分子膜が形成される。

【0077】例えば、クロロシリル基を複数個含む物質としてSiCl<sub>4</sub>を用いれば、包丁表面には少量の親水性のOH基が露出されているので、表面で脱塩酸反応が生じ、Si(Cl)、O-や-O-Si(Cl)、O-のように分子が-SiO-結合を介して表面に固定される。

【0078】その後、非水系の溶媒例えばクロロホルムで洗浄して、さらに水で洗浄すると、包丁と反応していないSiCl<sub>4</sub>分子は除去され、包丁表面にSi(OH)、O-や-O-Si(OH)、O-等のシロキサン単分子膜が得られる。

【0079】なお、このときできた単分子膜は包丁とは-SiO-の化学結合を介して完全に結合されているので、分解反応などがない限り剥がれることが無い。また、得られた単分子膜は表面にSiOH結合を数多く持つ。当初の水酸基のおよそ3倍程度の数が生成される。

【0080】そこでさらに、フッ化炭素基及びクロロシリル基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば、CF<sub>3</sub>、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、SiCl<sub>4</sub>を用い、1%程度の濃度で溶かした80% n-ヘキサデカン、12%四

30

40

50

塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、この溶液にSiOH結合を数多く持つ単分子膜の形成された包丁を1時間程度浸漬し、次いでクロロホルム等の非水溶液で未反応物を洗浄・除去し、次いで水と反応させるか、空气中にさらして空气中の水分と反応させると、包丁表面に前記シロキサン膜の表面にCF<sub>3</sub>、(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>、Si(O-)<sub>n</sub>の結合が生成され、フッ素を含む単分子膜が下層のシロキサン単分子膜と化学結合した状態で包丁全面に亘りおよそ20オングストローム(2.0nm)の膜厚で形成できた。また、前記累積膜は碇目試験を行っても全く剥離することがなかった。

#### 【0081】実施例15

親水性ではあるが水酸基を含む割合が少ない陶磁器(皿)の場合、クロロシリル基を複数個含む物質として、SiCl<sub>4</sub>を選択し、非水系溶媒であるクロロホルム溶媒に1%溶解した。この溶液に陶磁器を30分間程度浸漬すると、陶磁器表面には親水性のOH基12が多少とも存在するので、表面で脱塩酸反応が生じSiOH基が形成される。例えば表面で脱塩酸反応が生じSi(CI)、O-や-O Si(CI)、O-のように分子が-SiO-結合を介して表面に固定される。

【0082】その後、非水系の溶媒例えばクロロホルムで洗浄して、さらに水で洗浄すると、陶磁器と反応していないSiCl<sub>4</sub>分子は除去され、陶磁器表面にSi(OH)、O-や-O Si(OH)、O-等のシロキサン単分子膜13が得られる。

【0083】なお、このときできた単分子膜13は陶磁器表面とは-SiO-の化学結合を介して完全に結合されているので剥がれることが無い。また、得られた単分子膜は表面にSiOH結合を数多く持つ。当初の水酸基のおよそ3倍程度の数が生成される。そこでさらに、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば、CF<sub>3</sub>、(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>、SiCl<sub>4</sub>を用い、1%程度の濃度で溶かした80%n-ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面にSiOH結合を数多く持つ単分子膜の形成された陶磁器を1時間程度浸漬し、次いでクロロホルム等の非水溶液で未反応物を洗浄・除去し、次いで水と反応させるか、空气中にさらして空气中の水分と反応させると、陶磁器表面にCF<sub>3</sub>、(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>、Si(O-)<sub>n</sub>の結合が生成され、フッ素を含む単分子膜が下層のシロキサン単分子膜と化学結合した状態で陶磁器表面全面に亘りおよそ20オングストローム(2.0nm)の膜厚で形成できた。なお、単分子膜は剥離試験を行っても全く剥離することがなかった。

#### 【0084】実施例16

親水性ではあるが水酸基を含む割合が少ない鉄製フライパンを選択し、クロロシリル基を複数個含む物質としてSiCl<sub>4</sub>をクロロホルム溶媒に1%溶解した溶液に30分間程度浸漬すると、鉄製フライパン表面には親水性

のOH基が多少とも存在するので、表面で脱塩酸反応が生じてSiOH基が形成される。その後、非水系の溶媒例えばクロロホルムで洗浄して、さらに水で洗浄すると、フライパン表面と反応していないSiCl<sub>4</sub>分子は除去され、フライパン表面にシロキサン系単分子膜が形成される。

【0085】なお、このときできた単分子膜はフライパン表面と-SiO-の化学結合を介して完全に結合されているので剥がれることが無い。また、得られた単分子膜は表面にSiOH結合を数多く持つ。当初の水酸基のおよそ3倍程度の数が生成される。

【0086】そこでさらに、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば、CF<sub>3</sub>、(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>、SiCl<sub>4</sub>を用い、1%程度の濃度で溶かした80%n-ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面にSiOH結合を数多く持つ単分子膜の形成されたフライパンを1時間程度浸漬し、次いでクロロホルム等の非水溶液で未反応物を洗浄・除去し、次いで水と反応させるか、空气中にさらして空气中の水分と反応させると、表面にCF<sub>3</sub>、(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>、Si(O-)<sub>n</sub>の結合が生成され、フッ素を含む単分子膜が下層のシロキサン単分子膜と化学結合した状態でフライパン表面全面に亘りおよそ15オングストローム(1.5nm)の膜厚で形成できた。なお、単分子膜は剥離試験を行っても全く剥離することがなかった。

#### 【0087】実施例17

親水性ではあるが水酸基を含む割合が少ないステンレス製歯車(機械部品)を選択し、クロロシリル基を複数個含む物質としてSiCl<sub>4</sub>をクロロホルム溶媒に1%溶解した溶液に30分間程度浸漬すると、歯車表面には親水性のOH基が多少とも存在するので、表面で脱塩酸反応が生じてSiOH基が形成される。その後、非水系の溶媒例えばクロロホルムで洗浄して、さらに水で洗浄すると、歯車表面と反応していないSiCl<sub>4</sub>分子は除去され、歯車表面にシロキサン系単分子膜が形成される。

【0088】なお、このときできた単分子膜は歯車表面と-SiO-の化学結合を介して完全に結合されているので剥がれることが無い。また、得られた単分子膜は表面にSiOH結合を数多く持つ。当初の水酸基のおよそ3倍程度の数が生成される。

【0089】そこでさらに、炭化水素基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、たとえば、CH<sub>3</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、SiCl<sub>4</sub>を用い、1%程度の濃度で溶かした80%n-ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面にSiOH結合を数多く持つ単分子膜の形成された歯車を1時間程度浸漬し、次いでクロロホルム等の非水溶液で未反応物を洗浄・除去し、次いで水と反応させるか、空气中にさらして空气中の水分と反応させると、表面にCH<sub>3</sub>、(C

$\text{H}_2)_3\text{Si}(\text{O}-)$ の結合が生成され、炭化水素系単分子膜が下層のシロキサン単分子膜と化学結合した状態で歯車表面全面に亘りおよそ17オングストローム

(1.7nm)の膜厚で形成できた。なお、単分子膜は剥離試験を行なっても全く剥離することがなかった。この歯車は潤滑性に優れたものであった。

【0090】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は基材表面に、シロキサン系単分子膜を介して化学吸着単分子膜を形成した化学吸着単分子膜積膜であるため、基材表面に存在する水酸基、アミノ基、イミノ基等の活性水素基が

少ない金属、プラスチック、セラミックス、ガラス、その他各種材料にも、効率よく化学吸着単分子膜を累積形成できる。

【0091】また、フロロカーボン基とクロロシリル基を含む化合物を用いると、Al、Cu若しくはステンレスの様な金属基材にも、撥水撥油性、防汚性、耐久性などに優れたフロロカーボン系単分子膜を基材と化学結合した状態で高密度にピンホール無く、かつ均一な厚みで、非常に薄く形成できる。従って、耐久性の極めて高い高性能フロロカーボン系超薄膜を提供できる。

【0092】さらにまた、本発明の化学吸着単分子膜は、エレクトロニクス製品特にホットプレートや炊飯器などの電化製品、自動車、産業機器、鏡、眼鏡レンズ等の耐熱性、耐候性、耐摩耗性超薄膜コーティングを必要とする機器に適用できる効果もある。

【0093】加えて本発明の第1～2の製造方法は、いずれも化学吸着単分子膜積膜を効率的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

\*【図1】本発明の一実施例における有機単分子膜の累積方法の工程を示したもので、基材表面を分子レベルまで拡大した模式断面図である。

【図2】本発明の一実施例における有機単分子膜の累積方法の工程を示したもので、基材表面に内層膜を形成する中間段階を分子レベルまで拡大した模式断面図である。

【図3】本発明の一実施例における有機単分子膜の累積方法の工程を示したもので、基材表面に内層膜を形成した段階を分子レベルまで拡大した模式断面図である。

【図4】本発明の一実施例における有機単分子膜の累積方法の工程を示したもので、基材表面の内層膜の上に表層膜を累積した段階を分子レベルまで拡大した模式断面図である。

【図5】本発明の別の実施例における有機単分子膜の累積方法の工程を示したもので、基材表面を分子レベルまで拡大した模式断面図である。

【図6】本発明の別の実施例における有機単分子膜の累積方法の工程を示したもので、基材表面に内層膜を形成した段階を分子レベルまで拡大した模式断面図である。

【図7】本発明の別の実施例における有機単分子膜の累積方法の工程を示したもので、基材表面の内層膜の上に表層膜を累積した段階を分子レベルまで拡大した模式断面図である。

【符号の説明】

1, 11 基材

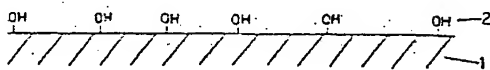
2, 12 OH基

3 クロロシラン単分子膜

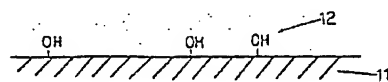
4, 13 シロキサン単分子膜

\* 30 5, 14 フッ素を含む単分子膜

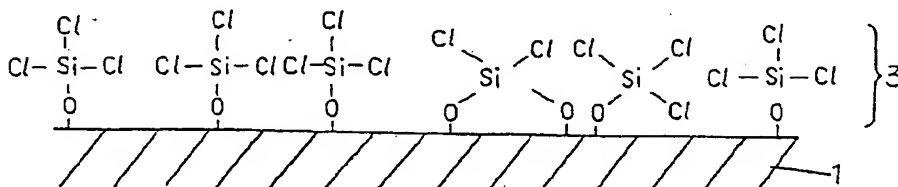
【図1】



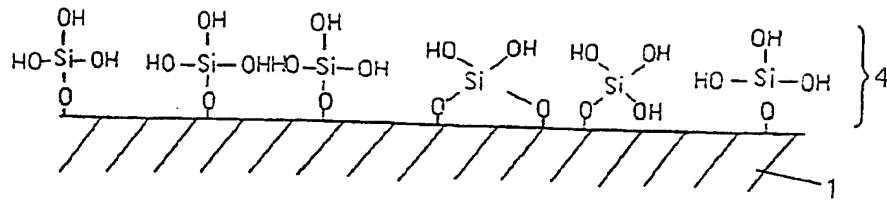
【図5】



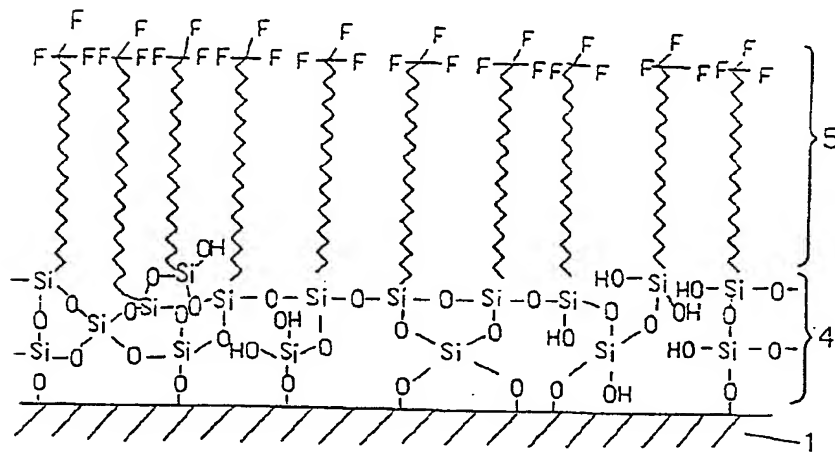
【図2】



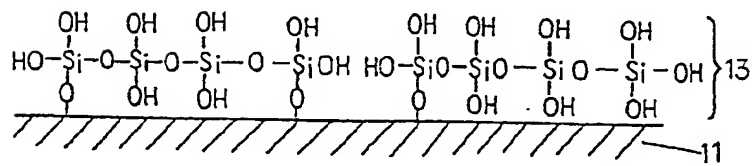
〔図3〕



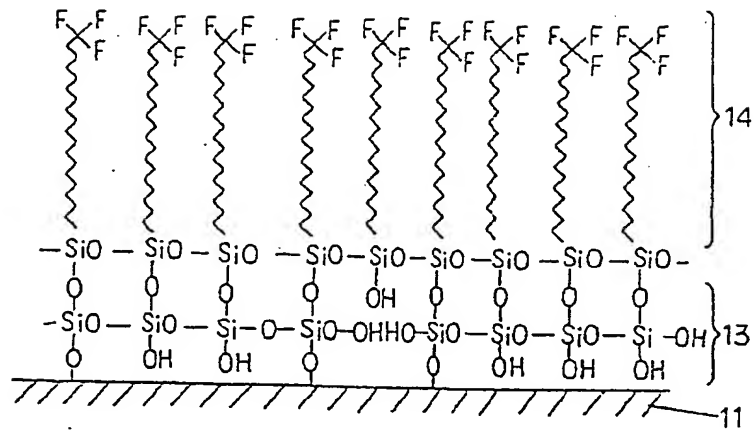
〔図4〕



〔図6〕



〔図7〕



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

C 2 3 C 13/00

識別記号

序内整理番号

8414-4K

F I

技術表示箇所

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**